

(54) REGENERATING METHOD FOR METACRYLIC ACID PRODUCTION CATALYST

- (11) Kokai No. 54-2293 (43) 1.9.1979 (19) JP
 (21) Appl. No. 52-66629 (22) 6.8.1977
 (71) NIPPON GOSEI GOMU K.K. (72) NAOKI ANDOU(2)
 (52) JPC: 13(9)G9;16B631.12
 (51) Int. Cl². B01J27/28, C07C51/24, C07C51/26, C07C57/04

PURPOSE: To recycle Mo-P-X-V-O type catalyst, as raw material for the catalyst, deactivated in production of metacrylic acid by vapor phase oxidation of metacrolein, by aging the deactivated catalyst in the presence of hydrochloric acid under specified conditions and evaporating it to dryness.

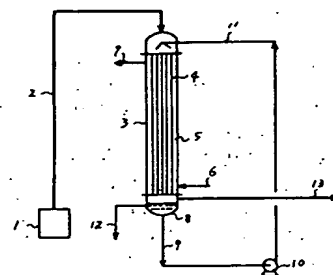
CONSTITUTION: Water is added to catalyst of the following compsn. ratio deactivated in production of metacrylic acid by vapor phase oxidation of metacrolein, isobutylaldehyde or isobutyric acid. The water-added catalyst is stirred, forming a slurry. After separating carrier if present, the slurry is aged in the presence of hydrochloric acid having a concn. of 0.05 – 3% after consideration of the water in the slurry at 0 – 200, pref. 50 – 150°C for more than 30 min. The aged catalyst is then evaporated to dryness and calcined in the presence of air of O₂ at 200 – 600°C. The compsn. of the catalyst is Mo-P-X-V-(and-O) (X; K, Rb, Cs or Tl) having an element ratio of 12:(0.5 – 2):(0.5 – 3):(0.1 – 2).

(54) CHLORINE GAS COOLING METHOD

- (11) Kokai No. 54-2294 (43) 1.9.1979 (19) JP
 (21) Appl. No. 52-68070 (22) 6.8.1977
 (71) SUMITOMO KAGAKU KOGYO K.K.(1)
 (72) YUKIO IWAMATSU(1)
 (52) JPC: 14F112
 (51) Int. Cl². C01B7/03, C25B1/26

PURPOSE: To prevent adhesion of NaCl mist to the walls of the tubes of a vertical type multi-tube condenser and corrosion of the tubes in cooling of hot, water-satd. Cl₂ generated from a NaCl electrolyzing cell, by cooling the Cl₂ while wetting the upper walls of the tubes with water.

CONSTITUTION: Hot, water-satd. Cl₂ generated from NaCl electrolyzing cell 1 is introduced from pipe 2 into the upper part of vertical type multi-tube condenser 3 and contacted with cooling water sprayed from pipe 11. Thus, mist in the Cl₂ is captured, cooled, and further cooled with cooling water 6 fed into shell 6 during being passed through tubes 4. On the other hand, condensed water in tubes 4 flows down along the walls of the tubes and it is stored in liquid storing portion 8. Part of the water is fed to pipe 11 through pump 10 and the remainder is drained from pipe 12. The upper part of tubes 4 is always kept at a wet state with cooling water sprayed, hence adhesion of NaCl mist can be prevented.

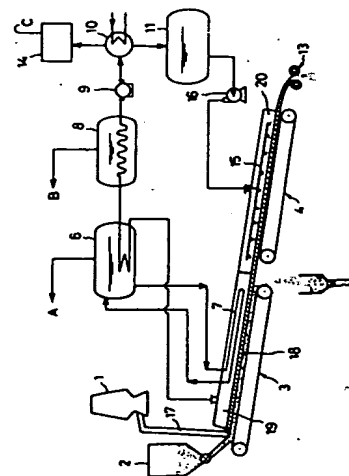


(54) SLAG COOLING APPARATUS

- (11) Kokai No. 54-2295 (43) 1.9.1979 (19) JP
 (21) Appl. No. 52-67350 (22) 6.9.1977
 (71) MITSUI ZOSEN K.K. (72) MASAOKI NOGAWA
 (52) JPC: 15A95;10A50;22(3)D12
 (51) Int. Cl². C21B3/08, C04B5/00

PURPOSE: To miniaturize a slag cooling apparatus by providing cooling conveyers to closed high and low temp. cooling chambers; cooling slag on the low temp. cooling conveyer with water; and cooling lamellar slag on the high temp. cooling conveyer with steam generated by the above cooling.

CONSTITUTION: Slag from blast furnace 1 is introduced onto fine grain slag 18 on conveyer 3 and introduced into high temp. cooling chamber 19 where the hot slag is cooled with steam generated in low temp. cooling chamber 20. The slag is then introduced by conveyer 4 into chamber 20 where cooling water is sprinkled from sprinkler 15 upon the slag of a relatively low temp. to be evaporated and the slag is cooled with this latent heat. The cooled slag is crushed by crusher 13. Gas generated in chamber 19 is sucked by blower 9 together with steam, heat exchanged in high and low press. steam generators 6, 8, and cooled in condenser 10. Condensed water is stored in tank 11 and fed to sprinkler 15 by pump 16.



⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭54—2293

⑪Int. Cl.²

識別記号

⑫日本分類

庁内整理番号

⑬公開 昭和54年(1979)1月9日

B 01 J 27/28

13(9) G 9

6703—4G

C 07 C 51/24

16 B 631.12

6742—4H

C 07 C 51/26

6742—4H

C 07 C 57/04

6742—4H

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭メタクリル酸製造用触媒の再生法

四日市市森カ山町1番地

⑮特 願 昭52—66629

⑯発 明 者 荒川昌敏

四日市市森カ山町1番地

⑰出 願 昭52(1977)6月8日

⑰出 願 人 日本合成ゴム株式会社

⑱発 明 者 安藤直樹

東京都中央区築地2丁目11番24

四日市市森カ山町1番地

号

同 飯尾章

⑲代 理 人 弁理士 相良省三

明 細 書

1 発明の名称 メタクリル酸製造用触媒の再生法

2 特許請求の範囲

(1) モリブデン、銅、亜、バナジウム及び酸素(ここで亜は、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素)を必須成分とし、モリブデン、銅、亜、バナジウムの元素比が $12 : (0.5 - 2) : (0.5 - 3) : (0.1 - 2)$ の範囲のもので、メタクロレイン、イソフタルアルデヒド及び/又はイソ酪酸よりメタクリル酸を気相連続酸化によつて製造する際の触媒において、その活性が低下した触媒を塩酸の共存下に $0 \sim 200^\circ\text{C}$ にて30分以上処理させた後、蒸発乾燥し、得られた固形物を空気又は酸素の存在下に焼成することを特徴とするメタクリル酸製造用触媒の再生法。

(2) 活性が低下した触媒を塩酸で処理する前

に、触媒に水を加えて攪拌して触媒をスラリー状とし、担体が共存する場合はこれを分離する特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 活性が低下した触媒を塩酸で処理する前に、触媒を空気雰囲気下で焼成する特許請求の範囲第1項記載の方法。

(4) 活性が低下した触媒を、空気雰囲気下で焼成し、次いで水を加えて攪拌して触媒をスラリー状とした後塩酸で処理する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、メタクロレイン、イソフタルアルデヒド、及び/又はイソ酪酸と分子状酸素を含むガスを銅-モリブデン-アルカリ又はタリウム-バナジウム系触媒と接触させてメタクロレインを酸化し、メタクリル酸を得る方法において、長時間の使用等により活性の低下した触媒を廃棄せず、ほとんどそのまま新触媒として再使用できる様にすること、触媒の再生法に関するものである。本発明にか

ける再生法とは、通常に言う 触媒活法のことではなく、新触媒調製用の原料として、活性低下した触媒をほとんどそのまま使用することを示しており、触媒製造にかかる原材料費の大巾な削減をもたらすに、有効な手段を与えるものである。

従来、イソプテンから工業的に非常な有用な中間原料であるメタクリル酸を気相接触酸化法で製造する方法に關し、多大の研究がなされ、種々の触媒系が特許等に報告されている。現在、イソプテンからメタクリル酸を合成するにあつては、イソプテンを一旦メタクロレインに酸化し、続いて、メタクロレインをメタクリル酸まで酸化するという二段酸化法をとるのが最も適当と見られている。このうち、メタクロレインよりメタクリル酸を合成する、いわゆる二段目用触媒の開発は非常に困難で有つたが、近年になつて段々と報告がされている。この二段目用触媒として、活性、寿命とも最も好ましいのは、銅-モリ

ブデン-アルカリ系 触媒と見られる。

最近の研究によれば、銅-モリブデン-アルカリ系触媒は、イソブチルアルデヒドの酸化反応に対しても非常に有効であり、やはりメタクリル酸が高収率で得られることがわかつた(特願昭52-39027、同52-39028)。

銅-モリブデン-アルカリ系触媒は、活性、寿命とも現在報告されている他の触媒系より優れている優であるが、本発明者らの研究によると、この触媒系は、主に、銅-モリブデン酸塩型のヘテロポリ酸構造をとつているときが好ましく、これが破壊された状態、例えば、高温度焼成によつて構造変化を起した場合や、還元性雰囲気下で高温に保つたりして、モリブデンが還元され、構造的にも変化を生じた場合には、活性が大きく減ずることがわかつた。したがつて、酸化反応は、往々深く行ない、ヘテロポリ酸構造の変化を起さない程度の反応状態で行なわねばならない。そ

の意味で銅-モリブデン酸アルカリ塩として最も無分解程度の高いセシウム塩は、寿命を保つ上から言つて好ましいアルカリである。そのアルカリ成分としてカリウム、ルビジウム、セシウム、トリウム(トリウムはアルカリ金属ではないが、アルカリ類似元素であり、ここでは便宜上含めて述べることにする。)のうち、反応活性はカリウムがやや低い程度でイオン径が大きくなるほど次第に大きくなる様であり、寿命的にも類似した傾向が有る。

したがつて、工業的にメタクリル酸を製造する場合には、少くとも触媒は、高温下で長時間、例えば約1年間、燃される為、触媒として用いる銅-モリブデン-アルカリ系触媒のアルカリ成分としては最も高い熱安定性を与えるセシウムを、又は少くともセシウムを含有するアルカリ混合物を使用することが好ましい。

本発明者らはセシウムを使用する場合、価格が高く一年間の使用の後には廃棄することは

非常に不経済と考え、使用後触媒からの、セシウム等有効成分の再資源化について鋭意研究を続けて来た。その結果使用後触媒よりセシウムやモリブデン等を抽出分離するという様な複雑な化学操作を経るのではなく、驚くべきことに触媒そのものを水中でスラリー化し、塩酸を加えて十分熟成させることによりそのまま新しい触媒に近い活性のものに再調製することが可能であることがわかり、本発明に到達した。

即ち、本発明は、銅、モリブデン、X、バナジン及び酸素(ここでXは、カリウム、ルビジウム、セシウム、トリウムの群より選ばれた少くとも一種)を必須成分とする、メタクロレイン、イソブチルアルデヒド及び/又はイソ酪酸よりメタクリル酸を気相接触酸化によつて製造する為の触媒において、長時間の使用等によりその活性が低下したものを塩酸で熟成し、得られたものを触媒調製原料として使用して、再度活性の復活した触媒と

することを特徴とする。媒の再生方法に関するものである。

更に詳しく使用できる媒の種類、反応条件等について記述する。特開昭49-133298には、モリブデン酸アンモン、リン酸アンモン、メタバナジン酸アンモンの水溶液を混合して蒸発乾燥し、得られたものを500℃で熱分解して均質な混合酸化物とした後、これを水中に投入し、長時間放置することにより、次第に溶解するリンバナドモリブデン酸の水溶液を得、しかる後、蒸発乾燥して、リンバナドモリブデン酸の結晶を得る方法が記載されている。このことから水中にて混合酸化物のスラリーから水溶性のヘテロポリ酸であるリンバナドモリブデン酸が徐々に生成し、溶解していくことが予想される。

本発明者らは、メタクリル酸合成用触媒-モリブデン-アルカリ系触媒で最も優れていると見られる触媒-モリブデン-アルカリ-バナジン系触媒につきこれを意図的に失活させ、

触媒に好ましい変化があることを認め、これを更に推し進める方法が適当であることがわかった。

さて、本発明者らが再生実験用に使用した触媒の種類としては、メタクリル酸を合成するに有効な組成であるところのもの、即ちモリブデン、銅、X、バナジン、酸素(Xはカリウム、ルビジウム、セシウム、タリウムの群より選ばれる少くとも一種)を必須成分とするものであつて、 $M: P: X: V = 12: (0.5-2): (0.5-3): (0.1-2)$ のものが特に対象として好ましい組成のものである。この組成範囲以外のもものでは触媒としての性能が劣る。例えばX成分を加えなくともメタクリル酸を合成できる触媒は調製できるし、しかもこれらの触媒の多くは水溶性であるがX成分を含まぬものは熱安定性が劣り、寿命的に不満足であつて工業的な触媒となり得ない。上記した必須成分の元素の他に少量の他の元素、すなわちリチウム、ナトリ

特開昭54-2293(3)

ウム、銅、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛、カドミウム、チタン、ジルコン、錫、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス、クロム、タングステン、ロジウムの群より選ばれる少くとも一種を含有する触媒にも本発明は用いられる。

再生を計るテストをくりかえした。この媒系において、前述した特開昭49-133298による方法を直接利用することは出来ない。何故なら、触媒-モリブデン-アルカリ-バナジン系触媒は完全な水溶性ではなく、一部が水に溶解するものの、大部分は黄褐色の水に不溶性の物質だからである。失活により破壊されていたヘテロポリ酸構造が水中にて再成組立てられるとしても、元来不溶性の部分は、特開昭49-133298で扱っている。リンバナドモリブデン酸の場合と異つてうまくもどりにくいのではないかと想像される。

実際、失活した触媒を水中に投入し、室温下、又は沸騰下に長時間放置して再成する方法により触媒成分の再生を行つたところ、触媒の活性はかなり回復することがわかつた。しかしながら初期活性までは至らず、工業用触媒再生法としては十分でなかつた。しかしながら、水性スラリーの状態ですることによつて、

この様な触媒の例として種々あげることができる。(例えば特開昭50-101316、同50-130715、同50-130716、同50-131918、同50-123619)さらに硫酸処理の具体的な方法について述べる。

長期間の使用により活性が低下した触媒、反応温度又は生成温度等を高くあげすぎて、触媒の劣化を招き活性低下した触媒、及び、反応中酸素の供給が不足して触媒の還元劣化を招き活性低下した触媒等が本発明の対象となる活性低下触媒又は失活触媒であり、まずこれらの触媒を空気雰囲気下300~600℃で、好ましくは400~600℃で1~50時間焼成することが好ましい。この操作

は主に還元化した触媒に十分酸素を与えるための措置であるので、必ずせねばならぬ操作ではなく、失活した原因に応じて行なり。

次に、失活した触媒を水（好ましくは蒸留水又はイオン交換水）又は塩酸中に投入し成型した担体を含むもの等は攪拌することにより担体と触媒スラリーに分離して担体を除く。担体は水洗し洗浄後の液は先ほどのスラリーに混入する。担体はさらに水洗し、乾燥して再使用することが可能である。

なお、触媒からの担体の分離は水中でなくとも、機械的衝撃を与えることで行うことが可能であるが、湿式の方が担体の破損が少いという利点がある。

一方得られた触媒有効成分のスラリーは、これに塩酸を加えてそのまま、又は耐圧容器に移し、0～200℃、好ましくは50～150℃にて少くとも30分以上熱成する。

好ましい熱成時間はもちろん温度により異なり、高温下では長く、低温下では短い。耐

圧容器の不要な限界である100℃近くが最も工業的実施に適しており、この温度においては熱成時間は、好ましくは1時間以上、更に好ましくは一昼夜程度放置又は攪拌熱成させるのが適当である。

熱成時の塩酸はスラリー中の水分も含めて計算して濃度0.01重量%以上、好ましくは0.01～10重量%、さらに好ましくは0.05～3重量%が用いられる。この範囲の濃度で目的を達成でき、10重量%を超えるほど濃くしても以後の扱いが困難になるのみであり十分とはいえない。塩酸は触媒的に働いているものと見られ、低い濃度のもので十分目的を達成できる。低い濃度のものほど、後の工程である蒸発乾燥や熱成時に塩化水素ガスの発生量が少なく、トラブルが少ない。触媒有効成分と液量については特に制限はないが、実面上、液量は触媒有効成分が十分浸す量であることが必要であるし、又一方液があまり多すぎると、以後の濃縮、蒸発乾燥工程に手

間がかかり不効率なものとなる。これらの点から見て、触媒有効成分に対し5～50倍程度の液量が工業的には好ましいものと見られる。

熱成が終了したら蒸発乾燥し、得られたものを空気又は酸素の存在下、200～800℃、好ましくは300～500℃にて焼成した後触媒とすることができ。

焼成物は、例えば粉砕の上適当な担体（もちろん先きほど回収した担体があればそれによい）に付着もしくは、打錠成型後、そのままあるいは再度焼成して触媒とする方法が実用的である。

本発明によれば、次のような効果を奏する。
(i) メタクロレイン、イソフタルアルデヒド及び／又はイソフタル酸よりメタクリル酸を塩相触媒酸化によつて製造する際の触媒系において長時間の使用等によりその活性が低下した触媒を、使用後の新しい触媒に再生することができ。

即ち、本発明の再生方法により、メタクロレインの転化率、メタクリル酸への選択率、メタクリル酸メタルの収率等の反応成績を使用前の新しい触媒並に向上させることができる。

(2) さらに、触媒製造における原材料費の大幅な削減をもたらすことができる。

以下、実施例により説明する。ただし、実施例中の転化率、選択率、収率は以下の定義による。

メタクロレインの転化率＝

$$\frac{\text{消費したメタクロレイン(モル)}}{\text{供給したメタクロレイン(モル)}} \times 100(\%)$$

メタクリル酸への選択率＝

$$\frac{\text{生成したメタクリル酸(モル)}}{\text{消費したメタクロレイン(モル)}} \times 100(\%)$$

酢酸への選択率＝

$$\frac{\text{生成した酢酸(モル)}}{\text{消費したメタクロレイン(モル)}} \times \frac{100}{2}(\%)$$

CO₂、C への選択率 =

$$\frac{\text{生成したCO}_2, \text{CO(モル)}}{\text{消費したメタクロレイン(モル)}} \times \frac{100}{4} (\%)$$

又、イソブチルアルデヒド及びイソ酪酸からメタクリル酸を生成する反応においても同じ計算法を用いた。

なお、以下の例におけるものは、特にことわらない限り、モル数による。

実施例-1

1 L ビーカーに銅モリブデン酸 4.56 g (12.50 ミリモル) をとり、水で溶解し、8.5 g 正硝酸 0.86 g (7.5 ミリモル) を含む水溶液を加え、よく攪拌した。続いて硝酸セシウム 9.75 g (50 ミリモル) を含む水溶液と、メタバナジウム酸アンモン 1.08 g (9.25 ミリモル) を含む水溶液を混合し、前液に添加してよく攪拌した。得られた懸濁液を蒸発皿上で蒸発乾燥した。内容物をルツボに移し、マッフル炉を使用して 450℃ で 2 時間焼成した。炉より取出して放冷し、乳鉢

にて粉砕した。

1 L ビーカーに粒状の熔融アルミナ担体 (粒径 8 mm) 26 g をとり、水をスプレーにて噴霧しつつ上記の触媒成分の粉末を少しづつふりかけ、よく攪拌してぬりつけた。時々熱湯をかけて乾燥し、表面に水分がにじみ出ない確にしつつ何回も同じ手順をくりかえして粉末を合計 39 g 付着させた。得られたものを空気流通下で乾燥し、その後ルツボにとつて再びマッフル炉にて 400℃ で 2 時間焼成し、触媒とした。この触媒中に含まれる酸素を除く有効成分の元素比は Mo:P:Ce:V が 12:13:2:0.37 であった。このようにして得られた触媒 50 g を内径 20 mm の石英製反応管に充填し、メタクロレイン 4.0 g、空気 40.0 g、水蒸気 56.0 g よりなる原料ガスを空間速度 1000 hr⁻¹ (0℃ 1 気圧基準) で通過させた。

反応温度 (触媒層中の最高温度) を 325℃ にあわせて反応を開始し、昼夜繰り返しの運転

運転にて触媒活性の経時変化を測定した。表-1 にその結果を示す。

表-1 から明らかな様に、活性は最初から 1000 時間後程度までには少し低下した後一担落ちつくが、3000 時間後程度から又徐々に低下を始めた。反応温度を次第に上昇せしめて 8000 時間 (約 1 年) 反応させた。8050 時間後の数値は最初の反応温度にもどした数値である。収率で言つて初期の 68% 分にまで低下してしまつた。

反応終了後、触媒をとり出してその 25 g (32 g) を蒸留水 200 cc とともに 1 L ビーカー中に投入し、1 時間放置の後よく攪拌した。なお、32 g の触媒中、有効成分の重量は、触媒調製時の付着率計算から約 19 g である。触媒に含まれていた担体は分離し、触媒有効成分はスラリーとなつた。スラリーを別のビーカーに移し、担体と分離した。担体は更に 200 cc の蒸留水を使つて水洗し、水洗後の数は先ほどのスラリー液に加えた。

更に蒸留水を用いて担体を洗い、その後乾燥した。得られたアルミナ担体は、未使用品と比較して見かけ上何ら変るところがなかつた。

一方、スラリー液約 400 cc に対し濃硫酸 10 g を加えて蒸発皿上で加熱放置した。このときの硫酸濃度は 0.9 重量百分である。時々蒸留水を追加しつつ 24 時間加熱し、24 時間後に再び濃硫酸 10 g を加えた。そして引続いて更に 24 時間加熱を続け、その後蒸留水の供給を断つて蒸発乾燥させた。得られたものをルツボに移し、マッフル炉にて 450℃ で 2 時間焼成した。得られたものを粉砕し、触媒原料とした。

1 L ビーカーに先ほど得られた回収した担体を入れ、スプレーにて水を噴霧しつつ最初の付着法と同様にして触媒末を担体に付着させた。付着後、これを空気流通下で乾燥し、その後ルツボにとつて再びマッフル炉にて 400℃ で 2 時間焼成して触媒とした。

この触媒は23.8%あつた。最初と同様に内径20mmの石英製反応管に充填し、メタクロレイン4.0、空気40.0%、水蒸気56.0%よりなる原料ガスを空間速度1000hr⁻¹で反応温度325℃で通過させた。反応開始、24時間後において、転化率81.2%でありメタクリル酸、酢酸、及び炭素酸化物への選択率は各々66.5%、9.4%、19.5%、更にメタクリル酸収率は54.0%で新しい触媒と比較して遜色が無かつた。

比較例-1

実施例-1にて活性低下した触媒の残りの25%を用いてテストした。活性低下触媒より再生触媒を調製するにあつて硫酸を全く加えなかつた他は実施例-1と同様にして、再生触媒を調製しこれをテストした。再生触媒を使用して反応温度325℃で行なつた結果は、反応開始24時間後において、転化率64.9%であり、メタクリル酸、酢酸、及び炭素酸化物への選択率は各々69.8%、

9.5%、15.8%、更にメタクリル酸収率は45.8%であつた。

水性スラリーとして処理することにより明らかに活性は上昇したがまだまだ初期活性にもとつていないことがわかる。

実施例-2

1リッターに、メタクリル酸9.12g(25ミリモル)をとり、水で溶解し、8.5%正磷酸17.2g(15ミリモル)を含む水溶液を加えた。更に二酸化ジルコニウム5.16g(50ミリモル)を加え煮沸上で24時間加熱し続けた。その後冷却しこれに硝酸セシウム8.74g(50ミリモル)、水酸化カリウム2.80g(50ミリモル)を含む水溶液と、メタバナリン酸アンモン21.6g(18.5ミリモル)を含む水溶液を混合した液を加えてよく攪拌した。得られた懸濁液を濾紙上で蒸気乾燥した。内容物をルツボに移し、マッフル炉にて450℃で2時間焼成した後乳鉢で粉砕した。その後、実施例-1と同様の手順

にて硫酸アルミナ担体4部に触媒粉末6部を付着させ、乾燥、焼成を行なつて触媒とした。この触媒中に含まれる酸素を除く有効成分の元素比は、Mo:P:Br:S:Co:V=12:13:1:1:1:0.37であつた。

この触媒25%を用いて、実施例-1と同組成の原料ガスを使用し、空間速度1000hr⁻¹反応温度330℃にて反応させた。その結果を表-2に示す。

続いて、残りの触媒をルツボにとり、マッフル炉にて500℃で5時間焼成した。この触媒を再び反応管に充填して同じ反応条件にて反応した結果を表-2に示す。

表-2から明らかな様に著しく活性が低下していることがわかる。

続いて、この活性低下を来している触媒25%をとり、実施例-1と全く同様にして硫酸処理をし再生触媒を調製した。この触媒を使用して反応を行なつた結果を表-2に示す。

比較例-2

実施例-2において意図的に活性低下させた触媒(表-2の(2))を25%とり、比較例-1と全く同様にして水中における処理を行ない再生触媒を調製した。その結果を表-2の(4)に示す。水性スラリーにて処理することにより、収率的にはかなり回復しているがまだ十分でないことがわかる。

比較例-3

実施例-2において意図的に活性低下させた触媒(表-2の(2))を25%とり、硫酸のかわりに硝酸を使用した他は、実施例-2と全く同様にして処理をし、触媒を調製した。そのテスト結果を表-2の(5)に示す。

硝酸を使用した場合、その結果は、元の触媒よりはよくなつていたものの単に水で処理した場合(比較例-2)よりもかえつて悪い結果であつた。

実施例-3

実施例-2と同様にして酸素を除く金属組

成比が $Mo:P:Se:K:Co:V$ は $12:13:1:1:1:0.37$ のアルミナ担持触媒を調製した。

この触媒 25g を用いて、メタクロレイン 40g、空気 400g、水蒸気 56.0g の原料ガスを 330°C 、空間速度 1000 hr^{-1} にて通過反応させた。反応を 24 時間継続した後、反応ガスを以下のものに切りかえた。即ちメタクロレイン 40g、空気 100g、水蒸気 86.0g である。この状態で 12 時間反応させた後再び元の原料ガスに切りかえた。反応温度は常に 330°C になる様調節した。途中で使用した原料ガスは、酸素が不足しており反応槽内は還元雰囲気になっていることが予測される。表-3 に酸素不足の原料ガスを通過させる以前と以後の反応成績を示す。明らかに活性低下を認めていることがわかる。

元の原料ガスにもどしてから 12 時間反応させた後（通算で 48 時間後）メタクロレイン

の供給を停止して空気だけを 24 時間流した。このときの反応槽内の温度は 330°C となる様調節した。これは触媒を十分な酸素雰囲気下として活性を賦与できぬかと考えたのである。

その後再び最初と同じ原料ガスを流して反応成績を見た。その結果を表-3 に示す。活性は賦与によりわずかにもどつたが全つたぐ不十分であつた。

反応を停止し、触媒をとり出してルツボに移し、マッフル炉にて 500°C で 5 時間焼成した。その後実施例-1 と全つたぐ同様にして塩酸を使用した再生触媒の調製を行なつた。その結果を表-3 に示す。活性は最初のものと同様であつた。還元雰囲気下のもとで活性を低下させた触媒も本発明により再生できることがわかる。

実施例-4~20

水酸化リチウム、硝酸ナトリウム、塩化第一銅、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、

硝酸バリウム、硝酸亜鉛、硝酸カドミウム、四塩化チタン、酸化第二錫、硝酸鉛、亜ヒ酸、三塩化アンチモン、硝酸ビスマス、三酸化クロム、パラタングステン酸アンモン、三塩化ロジウムの水溶液、塩酸酸性水溶液（チタン、アンチモン）、硝酸酸性水溶液（ビスマス）又は粉末（銅、鉛）を実施例-1 にかける触媒スラリーの調製時の最後に添加して組成比が $Mo:P:Co:V:Se=12:13:2:0.37:0.1$ のアルミナ担持触媒を調製した。

これらの触媒を各々 25g を使用し、メタクロレイン 40g、空気 400g、水蒸気 56.0g よりなるガスを 330°C 、空間速度 1000 hr^{-1} にて反応した結果と、同じ触媒を 500°C で 5 時間焼成して活性を低下せしめた後、同反応条件にて反応テストを行なつた結果、及び活性低下せしめた触媒を実施例-1 と同様にして塩酸処理して再生触媒を調製し、同反応条件にて反応テストした結果を表-4 に示した。表-4 より明らかに活性

低下した触媒は本発明の再生方法により転化率、選択率、 MAA 収率、等の効果が最初の触媒性能並に向上していることがわかる。

実施例-21

実施例-2 で使用した如く、通常の触媒と、活性低下触媒、及び再生触媒を使用して、イソブチルアルデヒド 40g、空気 400g、水蒸気 56.0g の原料ガスを反応温度 320°C 、空間速度 1000 hr^{-1} で通過せしめた。使用触媒量は 20g であつた。その結果を表-5 に示す。表-5 より明らかに活性低下した触媒は本発明の再生方法により最初の触媒の性能並に復活していることがわかる。

実施例-22

イソ酪酸 40g、空気 400g、水蒸気 56.0g の原料ガスを用いた如くは、実施例-21 と全つたぐ同様にテストを行なつた。その結果を表-6 に示す。表-6 より明らかに活性低下した触媒は本発明の再生方法により最初の触媒の性能並に復活していることがわかる。

表-4 $M_{0.15}P_{1.5}C_{0.5}V_{0.1} - Al_2O_3$ 触媒K12反応 (6)

実験例 No.	α	触媒	通気率			MAA 収率
			MAA	AcOH	CO+CO ₂	
4	α=L	通常物	687	115	153	554
		活性低下物	565	711	103	402
5	α=M	再生物	778	690	110	537
		通常物	797	713	105	568
6	α=C	活性低下物	600	662	81	397
		再生物	765	715	100	547
7	α=C	通常物	823	823	119	513
		活性低下物	608	650	108	385
8	α=C	再生物	796	831	110	502
		通常物	832	862	135	551
9	α=S	活性低下物	557	670	101	323
		再生物	789	870	127	529
10	α=S	通常物	940	932	122	531
		活性低下物	571	673	102	384
11	α=S	再生物	819	847	118	530
		通常物	766	884	121	524
12	α=S	活性低下物	559	603	85	337
		再生物	761	890	103	525
13	α=C	通常物	854	889	141	503
		活性低下物	593	621	103	368
14	α=C	再生物	821	895	140	489
		通常物	886	912	120	542
15	α=C	活性低下物	555	607	103	337
		再生物	869	914	118	532
16	α=C	通常物	798	707	109	564
		活性低下物	564	711	95	401
17	α=C	再生物	775	711	108	551
		通常物	887	856	155	493
18	α=C	活性低下物	649	923	121	385
		再生物	866	866	150	480
19	α=C	通常物	820	804	141	485
		活性低下物	656	611	109	401
20	α=C	再生物	784	810	133	478
		通常物	887	887	155	493

表-1 $M_{0.15}P_{1.5}C_{0.5}V_{0.1} - Al_2O_3$ 触媒K12反応

反応時間	反応温度	通気率			MAA 収率
		MAA	AcOH	CO+CO ₂	
24	325	850	651	100	553
1000	325	810	660	105	535
2000	325	805	670	105	539
3000	325	800	661	103	529
4000	330	772	665	107	513
5000	330	723	668	108	483
6000	330	685	675	111	462
7000	340	708	683	123	484
8000	345	735	643	121	473
8050	325	531	705	92	374

表-2 $M_{0.15}P_{1.5}C_{0.5}V_{0.1} - Al_2O_3$ 触媒K12反応

触媒	反応温度	通気率			MAA 収率
		MAA	AcOH	CO+CO ₂	
(1) 通常物	330	853	698	101	595
(2) 通常物500×5mm後	330	515	664	115	342
(3) (2)をBC処理	330	823	716	100	589
(4) (2)をH ₂ O	330	621	701	108	435
(5) (2)をHNO ₃	330	614	653	113	401

表-3 $M_{0.15}P_{1.5}C_{0.5}V_{0.1} - Al_2O_3$ 触媒K12反応

触媒	反応温度	通気率			MAA 収率
		MAA	AcOH	CO+CO ₂	
(1) 通常物	330	848	700	105	594
(2) (反応開始20hr後)	330	673	687	97	462
(3) (反応開始44hr後)	330	724	685	100	496
(4) (反応開始90hr後)	330	845	713	102	602

表-4 (つづき)

実験例 系	a	地 様	転化率	過 取 率			MAA 収 率
				MAA	AcOH	CO+CO ₂	
15	a=A ₀	通 常 物	716	708	108	144	507
		活性低下物	490	675	88	124	331
		再 生 物	702	705	110	140	485
16	a=S ₁	通 常 物	796	607	122	145	483
		活性低下物	630	505	130	168	318
		再 生 物	719	620	128	133	483
17	a=B ₁	通 常 物	745	708	104	148	528
		活性低下物	605	679	88	131	411
		再 生 物	740	699	100	145	517
18	a=C ₁	通 常 物	895	602	141	168	539
		活性低下物	662	580	153	132	384
		再 生 物	890	599	136	160	533
19	a=D ₁	通 常 物	823	627	133	155	516
		活性低下物	620	648	104	129	402
		再 生 物	791	633	133	148	501
20	a=B ₄	通 常 物	813	555	101	197	451
		活性低下物	683	508	134	207	337
		再 生 物	853	639	111	189	460

表-5 M₀₁₃P₁₃Zr₁C₀₁K₁V₀₃₇-Al₃O₃ K₂Si₂F₆アタラクシアの酸化

地 様	転化率	過 取 率			MAA+MAA 収 率
		MAA	MA ₀₁₇	AcOH CO+CO ₂	
通 常 物 100	551	165	101	132	716
活性低下物	988	312	429	90	85
再 生 物 100	543	171	99	130	714

表-6 M₀₁₃P₁₃Zr₁C₀₁K₁V₀₃₇-Al₃O₃ K₂Si₂F₆酸液の酸化

地 様	転化率	過 取 率			MAA 収 率
		MAA	AcOH	CO+CO ₂	
通 常 物 966	575	153	187	555	
活性低下物	815	501	116	127	408
再 生 物 970	566	142	181	549	